

2000-056748/05 H04 NISH 1998.04.22
SHOKUBAI KASEI KOGYO KK *JP 11300210-A
1998.04.22 1998-112567(+1998JP-112567) (1999.11.02) B01J
29/076, 29/16, C10G 11/18 // C07B 61/00
Catalyst composition for hydrocarbon fluidised catalytic cracking -
comprises aluminosilicate zeolite and compound containing
manganese and zinc dispersed in inorganic matrix
C2000-015432

Crystalline aluminosilicate zeolite, and a compound containing
manganese and zinc are dispersed in an inorganic matrix.

USE

The compsn. for the catalyst for hydrocarbon fluidity catalytic
cracking finds its application in a hydrocarbon, partic., a heavy
hydrocarbon contg. metal contaminants, including nickel, vanadium,
and a sulphur cpd.

ADVANTAGE

The compsn. for the catalyst has superior metal resistance and
sulphur oxide trapping, high activity, superior middle distillate (light
cycle oil) selectivity, less decrease in octane number (research octane
number), and superior residue (bottom) cracking.

H(4-B2, 4-F2B) N(3-E, 3-F, 6-A)

PREFERRED COMPOUND

The compound containing the manganese and the zinc is of a
particle shape and has a mean particle diameter of 60 micrometres or
smaller and consists of oxide particles allowing X ray detection.

PREFERRED CATALYST

The composition for the catalyst contains: (i) the 5-50 wt. %-
crystalline aluminosilicate zeolite; (ii) the 0.1-50 wt. %-cpd. contg. the
manganese and the zinc; and (iii) the 20-94.9 wt. %-inorganic matrix.

EMBODIMENTS

The crystalline aluminosilicate zeolite includes X zeolite, Y
zeolite, mordenite, ZSM zeolite, or natural zeolite. The cpd. contg. the
manganese and the zinc includes a mixt. of a manganese oxide and a
zinc oxide, a composite oxide of the manganese and the zinc, or a
mixt. of the manganese oxide and/or the zinc oxide and the composite
oxide. The inorganic matrix includes silica, silica-alumina, alumina,
silica-magnesia, alumina-magnesia, phosphorus-alumina, silica-

JP 11300210-A+

zirconia, silica-magnesia-alumina.
(9pp215DwgNo.0/3)

JP 11300210-A

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-300210

(43)公開日 平成11年(1999)11月2日

(51)Int.Cl.⁶
B 0 1 J 29/076
29/16
C 1 0 G 11/18
// C 0 7 B 61/00 3 0 0

F I
B 0 1 J 29/076 M
29/16 M
C 1 0 G 11/18
C 0 7 B 61/00 3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平10-112567

(22)出願日 平成10年(1998)4月22日

(71)出願人 000190024

触媒化成工業株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町580番地

(72)発明者 堀 江 隆 久

福岡県北九州市若松区北浜町13番2号 触

媒化成工業株式会社若松工場内

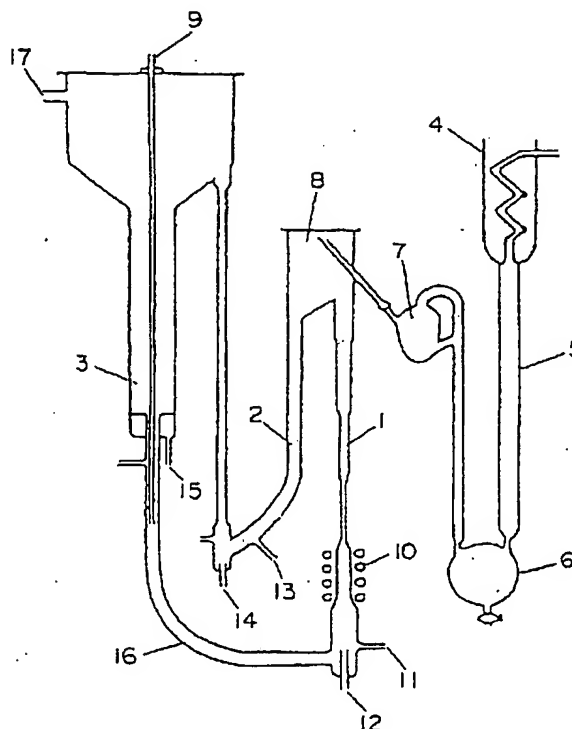
(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 炭化水素流動接触分解用触媒組成物

(57)【要約】

【課題】 炭化水素、特にニッケル、バナジウムなどの金属汚染物と硫黄化合物を含有する重質炭化水素の流動接触分解に使用して、耐メタル性、硫黄酸化物捕捉能に優れ、高活性でガソリンおよび中間留分(LCO)選択性に優れ、しかもオクタン価(RON)の低下の少なく、さらに残油(ボトム)分解性に優れた炭化水素流動接触分解用触媒組成物を提供する。

【解決手段】 (i)結晶性アルミノシリケートゼオライトおよび(ii)マンガンと亜鉛とを含む化合物が(iii)無機マトリックス中に分散していることを特徴とする炭化水素流動接触分解用触媒組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項1】(i)結晶性アルミノシリケートゼオライトおよび(ii)マンガンと亜鉛とを含む化合物が(iii)無機マトリックス中に分散していることを特徴とする炭化水素流動接触分解用触媒組成物。

【請求項2】前記(ii)マンガンと亜鉛とを含む化合物が、マンガン酸化物と亜鉛酸化物の混合物、マンガンと亜鉛の複合酸化物、マンガン酸化物および/または亜鉛酸化物と該複合酸化物の混合物のいずれかである請求項1に記載の炭化水素流動接触分解用触媒組成物。

【請求項3】前記(ii)マンガンと亜鉛とを含む化合物が粒子状であり、かつ平均粒子径が60 μ m以下である請求項1または2に記載の炭化水素流動接触分解用触媒組成物。

【請求項4】前記(ii)マンガンと亜鉛とを含む化合物が、X線的に検知可能な酸化物粒子であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の炭化水素流動接触分解用触媒組成物。

【請求項5】(iv)活性アルミナがさらに含まれていることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の炭化水素流動接触分解用触媒組成物。

【請求項6】(i)結晶性アルミノシリケートゼオライト：5～50重量％
(ii)マンガンと亜鉛とを含む化合物：0.1～50重量％
(iii)無機マトリックス：20～94.9重量％の範囲の成分組成を有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の炭化水素流動接触分解用触媒組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術的分野】本発明は、炭化水素流動接触分解用触媒組成物に関し、さらに詳しくは、炭化水素、特にニッケル、バナジウムなどの金属汚染物と硫黄化合物を含有する重質炭化水素の流動接触分解に使用して、耐メタル性、硫黄化合物捕捉能に優れ、高活性でガソリンおよび中間留分(LCO)選択性、残油(ボトム)分解性に優れ、しかもオクタン価(RON)の低下の少ない炭化水素流動接触分解用触媒組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】従来、ニッケル、バナジウムなどの金属汚染物を含有する重質炭化水素の流動接触分解では、触媒上に沈着したバナジウムが活性成分である結晶性アルミノシリケートゼオライトの結晶構造を破壊し、触媒の著しい活性低下をもたらすことが知られており、そして触媒上に沈着したバナジウムなどの金属汚染物を不活性化するために、種々の化合物を金属捕捉剤として含有させ、耐メタル性を向上させた触媒も種々提案されている。(例えば、特開昭61-149241号公報、特開昭62-38242号公報参照)

【0003】しかしながら、アルカリ土類金属化合物は

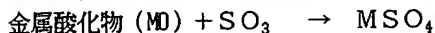
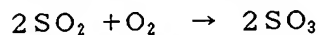
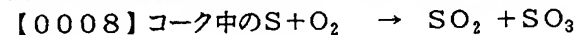
金属汚染物を不活性化する優れた効果を有するものの、アルカリ土類金属化合物を金属捕捉剤として無機酸化物マトリックス中に分散させた触媒組成物では、アルカリ土類金属が接触分解反応使用中に移動して、結晶性アルミノシリケートゼオライトの熱安定性を低下させ、結晶構造を破壊して、触媒の活性が低下したり、あるいは結晶性アルミノシリケートゼオライトにアルカリ土類金属がイオン交換して組み込まれて、接触分解反応で得られるガソリン生成物のオクタン価(RON)が低下するなどの問題があった。

【0004】さらに、金属捕捉剤として用いるアルカリ土類金属の種類によっては、無機酸化物マトリックス前駆物質と混合する際に該アルカリ土類金属が溶出して、結晶性アルミノシリケートゼオライトにイオン交換したり、あるいは無機酸化物マトリックス前駆物質と反応したりするなどして、得られる触媒組成物の性状に悪影響を及ぼす問題があった。

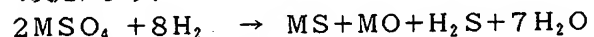
【0005】このため、本特許出願人は、これらの問題を解消するため、触媒内にアルミナをブロック状に存在させたり、触媒製造時に触媒をリン酸イオン含有水溶液で処理することにより、金属捕捉剤としてのアルカリ土類金属のもつ長所を損なうことなく、アルカリ土類金属のもつ欠点を改良した炭化水素流動接触分解用触媒組成物の製造方法を提案している(特公平5-16908号公報、特開平4-200744号公報参照)。

【0006】一方、硫黄化合物を含有する炭化水素を接触分解する場合、流動接触分解(FCC)装置の再生塔からSO_xを含む燃焼ガスが排出されることがあった。このため、燃焼ガス中のSO_x成分を減少する方法(特公昭56-9196号公報)および、低SO_x化が可能な触媒組成物(特開昭56-111047号公報)についても提案されている。

【0007】上記の燃焼ガス中のSO_x成分を減少する方法では、まず、重質炭化水素中の硫黄化合物を、コークとともに触媒に付着させ、FCC装置の再生塔で、次の反応により、SO_xに変化させたのち、金属酸化物と反応させて硫酸塩とし、触媒中に捕捉している。

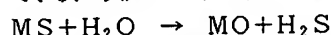


【0009】次に、反応塔において、金属硫酸塩は、次の反応により、



硫化物に変化し、硫化水素を放出する。

【0010】また、この硫化物は、ストリッパにおいて、次の反応により、硫化水素を放出する。



放出された硫化水素は、反応生成ガスとともに回収され、アミン洗浄して除去される。その結果として再生塔の燃焼ガス中のSO_x成分は減少する。

【0011】ところで、マンガン酸化物は、硫黄酸化物捕捉性能を有することが知られており（例えば特公昭56-9196号公報参照）、炭化水素流動接触分解用触媒では、このようなマンガン酸化物を触媒中に担持させて使用することがある。しかしながら、マンガン成分を含む溶液と触媒とを接触（含浸あるいはイオン交換を含む）させる方法でマンガン酸化物を担持させた触媒組成物は、触媒組成物調製時、あるいは炭化水素との接触分解反応時に、マンガンが結晶性アルミノシリケートゼオライト中にイオン交換して組込まれ、接触分解反応で得られるガソリン生成物のオクタン価（RON）が低下してしまうなどの問題があった。

【0012】本特許出願人は、上記のような問題点を解決するため、特開平7-323229号公報において、結晶性アルミノシリケートゼオライトおよび粒子状マンガ化合物が無機酸化物マトリックス中に分散していることを特徴とする炭化水素流動接触分解用触媒組成物を提案している。

【0013】このような炭化水素流動接触分解用触媒組成物は、耐メタル性、硫黄酸化物捕捉能などの点では優れた効果を示すものの、ボトム分解能、中間留分収率などの点で更なる改良が望まれていた。

【0014】

【発明の目的】本発明は、炭化水素、特にニッケル、バナジウムなどの金属汚染物と硫黄化合物を含有する重質炭化水素の流動接触分解に使用して、耐メタル性、硫黄酸化物捕捉能に優れ、高活性でガソリンおよび中間留分（LCO）選択性に優れ、しかもオクタン価（RON）の低下が少なく、さらに残油（ボトム）分解性に優れた炭化水素流動接触分解用触媒組成物を提供することを目的としている。

【0015】

【発明の概要】本発明に係る炭化水素流動接触分解用触媒組成物は、(i)結晶性アルミノシリケートゼオライトおよび(ii)マンガンと亜鉛とを含む化合物が無機マトリックス中に分散していることを特徴としている。

【0016】前記(ii)マンガンと亜鉛とを含む化合物は、マンガン酸化物と亜鉛酸化物の混合物、マンガンの複合酸化物、マンガンの酸化物及び／又は亜鉛酸化物と該複合酸化物の混合物のいずれかであることが好ましい。

【0017】また、前記(ii)マンガンと亜鉛とを含む化合物は、粒子状であり、かつ平均粒子径が60 μ m以下であることが好ましい。さらにまた、前記(ii)マンガンの複合酸化物と亜鉛とを含む化合物は、X線的に検知可能な酸化物粒子であることが好ましい。

【0018】本発明に係る炭化水素流動接触分解用触媒組成物には、さらに活性アルミナが含まれていることが好ましい。また、本発明に係る炭化水素流動接触分解用触媒組成物は、

(i)結晶性アルミノシリケートゼオライト：5～50重量%

(ii)マンガンと亜鉛とを含む化合物：0.1～50重量%

(iii)無機マトリックス：20～94.9重量%の範囲の成分組成を有することが好ましい。

【0019】

【発明の具体的説明】以下に本発明について具体的に説明する。本発明に係る炭化水素流動接触分解用触媒組成物は、(i)結晶性アルミノシリケートゼオライト（以下ゼオライトということがある）および(ii)マンガンと亜鉛とを含む化合物が無機マトリックス中に分散していることを特徴としている。

【0020】本発明で使用する(i)結晶性アルミノシリケートゼオライトとしては、X型ゼオライト、Y型ゼオライト、モルデナイト、ZSM型ゼオライトなどの合成ゼオライトおよび天然ゼオライトなどが挙げられる。これらは通常の接触分解用触媒組成物の場合と同様、水素、アンモニウムおよび多価金属から選ばれるカチオンでイオン交換された形で使用される。中でもY型ゼオライトはガソリン選択性が高く、特に超安定性Y型ゼオライト（USY）は耐水熱安定性にも優れているので好適である。

【0021】本発明で使用する(ii)マンガンと亜鉛とを含む化合物としては、マンガン酸化物と亜鉛酸化物の混合物、マンガンの複合酸化物、マンガンの酸化物及び／又は亜鉛酸化物と複合酸化物の混合物などが挙げられる。

①マンガンの酸化物と亜鉛酸化物の混合物

マンガンの酸化物としては、 MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 Mn_3O_4 などの酸化物、および $MnSiO_3$ などのマンガンの複合酸化物が例示される。亜鉛酸化物としては、 ZnO 、 Zn_2O_3 などの酸化物、 $ZnFe_2O_4$ などの亜鉛を含む複合酸化物などが例示される。

②マンガンの複合酸化物

マンガンの複合酸化物としては、 $ZnMn_2O_4$ 、 $ZnMn_2O_3$ 、 Zn_2MnO_4 、 $ZnMn_3O_7$ 、 $Zn_2Mn_3O_8$ などのMn-Zn複合酸化物が挙げられる。

【0022】さらに、本発明では、マンガンの複合酸化物として、 $ZnMn(SO_4)_2$ 、 $ZnMn(PO_4)_2$ 、 $Zn_2MnSi_2O_7$ 、 $Li_2ZnMn_3O_8$ などのMn-Zn以外の他の元素を含む複合酸化物を使用することもできる。

③また、本発明では、上記のようなマンガンの酸化物、亜鉛酸化物と、前記Mn-Zn複合酸化物、Znを含む複合酸化物、Mnを含む複合酸化物などの複合酸化物との混合物などを使用することもできる。

【0023】本発明で使用する上記のようなマンガンの複合酸化物と亜鉛とを含む化合物は、マンガンの酸化物（ MnO_2 ）と亜鉛酸化物（ ZnO ）としての重量比が95：5～5：95、好ましくは85：15～15：85の範囲で混合

された化合物が望ましい。

【0024】本発明では、このような(ii)マンガンと亜鉛とを含む化合物として、使用済み乾電池の焼滓、解砕処理品を使用することもできる。このような処理品は、マンガン酸化物、亜鉛酸化物及びこれらの複合酸化物を含み、これを本発明のマンガンと亜鉛とを含む化合物源として使用すれば資源の有効活用の面からも好適である。

【0025】本発明で用いられる(ii)マンガンと亜鉛とを含む化合物は、粒子状であることが好ましい。マンガンを亜鉛とを含む化合物が粒子状の場合は、マンガンを亜鉛を含む化合物が触媒粒子内にブロック状に存在するために結晶性アルミノシリケートゼオライトに悪影響を及ぼすことなくメタル捕捉能、脱SO_x能を高めることができる。

【0026】このような(ii)マンガンと亜鉛とを含む粒子状化合物の平均粒子径は60μm以下であることが好ましく、さらに0.1~30μmの範囲にあることが望ましい。平均粒子径が0.1μmよりも小さいと、捕捉されるバナジウム等の金属汚染物が触媒粒子内に分散するため、金属汚染物の不活性化が十分にされないことがある。また平均粒子径が60μmを上回ると、最終的な触媒組成物の平均粒子径との関係で、流動床用の触媒としては望ましくない。

【0027】また、前記(ii)マンガンと亜鉛とを含む化合物は、X線的に検知可能な酸化物粒子であることが好ましい。該化合物がX線的に検知可能な酸化物粒子である場合には、触媒調製中あるいは接触分解反応使用中にマンガンおよび亜鉛の移動が起きにくく、マンガンおよび亜鉛はイオン交換してゼオライトに組込まれることが少ないため接触分解反応で得られるガソリン生成物のオクタン価(RON)の低下が少ない。

【0028】本発明で使用される(iii)無機酸化物マトリックスとしては、通常の接触分解用触媒に使用され、かつ結合剤としても作用することが可能なシリカ、シリカ-アルミナ、アルミナ、シリカ-マグネシア、アルミナ-マグネシア、リン-アルミナ、シリカ-ジルコニア、シリカ-マグネシア-アルミナなどのマトリックス成分が例示される。さらに、このようなマトリックス成分には、カオリン、ハロイサイト、モンモリロナイトなどの粘土鉱物が含まれていてもよい。

【0029】本発明に係る炭化水素流動接触分解用触媒組成物は、(i)結晶性アルミノシリケートゼオライトが5~50重量%、好ましくは5~40重量%、および(ii)マンガンと亜鉛とを含む化合物を0.1~50重量%、好ましくは0.5~20重量%の範囲で無機マトリックス中に分散していることが好ましい。

【0030】(i)結晶性アルミノシリケートゼオライトの量が5重量%未満では、得られる触媒は活性が低く、ガソリン収率が低くなることもあり、また50重量%を

超えて高くなる場合は活性が高すぎてガス、コークの生成量が増加するためにガソリン収率が低くなることもある。

【0031】マンガンを亜鉛とを含む化合物の含有量が、0.1重量%未満では所望の効果が得られないことがあり、また50重量%を超えて高くなると触媒組成物の耐磨耗性(Attr.Res.)が低下することがある。

【0032】また、本発明に係る炭化水素流動接触分解用触媒組成物では、(iii)無機酸化物マトリックスを20~94.9重量%、好ましくは30~90重量%の範囲で含んでいることが望ましい。なお、前記(i)~(iii)成分の重量%は合計で100重量%となるようにそれぞれの範囲内で決められる。

【0033】さらにまた、本発明に係る炭化水素流動接触分解用触媒組成物では、上記(iii)の成分中に、他のメタル捕捉剤が含まれていてもよい。このようなメタル捕捉剤としては、公知のものが例示されるが、とくに活性アルミナが好ましい。

【0034】(iv)活性アルミナがメタル捕捉剤として炭化水素流動接触分解用触媒組成物中に含まれていると、触媒組成物の以下の効果がさらに増大される。①脱SO_x能力が向上する。

【0035】②触媒活性を高める。

③耐水熱性が向上する。

④金属捕捉能が向上する。

【0036】⑤前記②~④の効果を有することにより、ガソリン選択性が向上し、ガソリン収率などが高まる。また、このような活性アルミナは、本出願人の出願に係る特公平5-16908号公報記載のように、アルカリ土類金属および希土類金属から選ばれる1種または2種以上の金属成分、およびリン成分が含まれていてもよい。

【0037】さらにまた、本発明に係る炭化水素流動接触分解用触媒組成物には、希土類(REということもある)が担持されていてもよい。なお、希土類としては、通常、ランタンを主成分とするもの、セリウムを主成分とするもの、ランタン、セリウムを主成分とするものなどが使用される。炭化水素流動接触分解用触媒組成物中に含まれる希土類(RE)の量は、上記(i)~(iii)の成分の合計を100重量部としたときに、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の範囲にあることが望ましい。このような希土類が含まれていると、炭化水素流動接触分解用触媒組成物の活性を向上させることができる。

【0038】このような本発明に係る炭化水素流動接触分解用触媒組成物は、結晶性アルミノシリケートゼオライトおよびマンガンを亜鉛とを含む化合物を、必要に応じて活性アルミナとともに無機酸化物マトリックス前駆物質と混合し、噴霧乾燥することによって製造することができる。

【0039】具体的には、前述の無機酸化物マトリックスの前駆物質、例えばシリカヒドロゾル、シリカアルミナヒドロゲルなどに、前記(i)結晶性アルミノシリケートゼオライトおよび(ii)マンガンと亜鉛とを含む化合物を加えて均一に混合し、得られた混合物スラリーを常法によって噴霧乾燥することによって得られる。また、噴霧乾燥された粒子は、その後、必要に応じて水で洗浄してもよく、さらに、洗浄時に希土類の塩化物(RECl_3)溶液で処理した後、再び乾燥、焼成して、希土類(RE)を担持させてもよい。

【0040】このような本発明に係る炭化水素流動接触分解用触媒組成物は、硫黄化合物およびニッケル、バナジウムなどの金属汚染物含有重質炭化水素を流動接触分解する際に使用するのが特に好適であるが、金属汚染物含有しない炭化水素の接触分解にも使用することができる。また、本発明に係る炭化水素流動接触分解用触媒組成物を使用した炭化水素の接触分解には、通常の接触分解条件が採用される。

【0041】このような本発明に係る炭化水素流動接触分解用触媒組成物は、灯・軽油から高沸点の脱れき油にいたるまで広範囲の石油留分の接触分解に利用することができる。

【0042】

【発明の効果】本発明に係る炭化水素流動接触分解用触媒組成物は、耐金属性および水熱安定性が高く、高活性でかつ活性低下が小さい。また生成するガソリンのオクタン価をほとんど低下させることがない。

【0043】さらに、このような本発明に係る炭化水素流動接触分解用触媒組成物を用いると、水素、コーク、ドライガスの生成量を少なくし、かつガソリンおよびライトサイクルオイル(LCO)等の液収率を高めることができる。

【0044】さらにまた、このような本発明に係る炭化水素流動接触分解用触媒組成物は、脱 SO_x 能が高いため、排ガス中の SO_x 量を低減することができる。

【0045】

【実施例】以下に実施例を示して本発明を説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。

【0046】

【参考例1】マンガン-亜鉛化合物粒子

本実施例では、マンガン-亜鉛化合物として、市販のマンガン-亜鉛化合物(野村興産(株)製:商品名「アイゼット-カルサイン」)を使用した。このマンガン-亜鉛化合物はマンガン酸化物、亜鉛酸化物、鉄酸化物及びこれらの複合酸化物を含有する粒子であり、マンガン MnO_2 換算で50.4重量%、亜鉛 ZnO 換算で43.6重量%含有し、さらに鉄などの少量成分を含有しており、その酸化物は主として、 ZnMn_2O_4 、 ZnMnO_3 、 ZnO 、 ZnFe_2O_4 、 MnO 、 Mn_2O_3 、 Fe_2O_3 であった。

【0047】このマンガン-亜鉛化合物粒子のX線回折

図を図1に示す。またこのマンガン-亜鉛化合物粒子の平均粒子径は、 $3\mu\text{m}$ であった。

三酸化二マンガンの性状

また、比較例では三酸化二マンガンを使用した。この三酸化二マンガンは市販の電解二酸化マンガン粉体を空气中 750°C で15時間焼成することにより調製した。なお、この三酸化二マンガンは、特開平7-323229号公報にあるように硫黄酸化物捕捉能、耐金属性に優れ、しかも生成ガソリンのオクタン価(ROD)の低下が小さい炭化水素接触分解用触媒として、公知のものである。

【0048】この三酸化二マンガン粉体のマンガン含有量は Mn_2O_3 換算で91.8重量%であり、平均粒子径は、 $3\mu\text{m}$ であった。三酸化二マンガン粉体のX線回折図を図2に示す。

【0049】

【実施例1】水硝子を硫酸に加えて調製した12.5重量%の SiO_2 を含むシリカヒドロゾル4000gに、カオリクレー1387.5g(乾燥基準)、活性アルミナ75g(乾燥基準)、交換率90%でアンモニウムイオン交換されたY型結晶性アルミノシリケート(USYゼオライト)500g(乾燥基準)、および前記マンガン-亜鉛化合物37.5g(乾燥基準)を加えて混合スラリーを調製し、この混合スラリーを噴霧乾燥して微小球状粒子を得た。ついでこの微小球状粒子を温水で洗浄し、希土類(具体的にはランタン、セリウムを主成分とする混合希土類、以下同じ)の塩化物(RECl_3)溶液を RE_2O_3 換算で1.2重量%となるように添加して、REを担持させた後、乾燥して炭化水素流動接触分解用触媒組成物(A)を得た。

【0050】得られた炭化水素流動接触分解用触媒組成物(A)は、活性アルミナを3重量%、USYゼオライトを20重量%、マンガン-亜鉛化合物を1.5重量%、 RE_2O_3 を1.2重量%の量で含有し、平均粒子径は $65\mu\text{m}$ であった。このような炭化水素流動接触分解用触媒組成物の性状を表1に示す。

【0051】

【実施例2】水硝子を硫酸に加えて調製した12.5重量%の SiO_2 を含むシリカヒドロゾル4000gにカオリクレー1300g(乾燥基準)、活性アルミナ75g(乾燥基準)、交換率90%でアンモニウムイオン交換されたY型結晶性アルミノシリケート(USYゼオライト)500g(乾燥基準)、および前記マンガン-亜鉛化合物125g(乾燥基準)を加えて混合スラリーを調製し、この混合スラリーを噴霧乾燥して微小球状粒子を得た。ついでこの微小球状粒子を洗浄し、希土類の塩化物(RECl_3)溶液を RE_2O_3 換算で1.2重量%(酸化物基準)となるように添加して、REを担持させた後、乾燥して炭化水素流動接触分解用触媒組成物(B)を得た。

【0052】得られた炭化水素流動接触分解用触媒組成物(B)は、活性アルミナを3重量%、USYゼオライトを

20重量%、マンガン・亜鉛化合物を5重量%、 RE_2O_3 を1.2重量%の量で含有し、平均粒子径は $65\mu m$ であった。このような炭化水素流動接触分解用触媒組成物(B)の性状を表1に示す。

【0053】

【比較例1】水硝子を硫酸に加えて調製した12.5重量%の SiO_2 を含むシリカヒドロゾル4000gにカオリンレー1387.5g(乾燥基準)、活性アルミナ75g(乾燥基準)、交換率90%でアンモニウムイオン交換されたY型結晶性アルミノシリケート(USYゼオライト)500g(乾燥基準)、および前記三酸化二マンガンを37.5g(乾燥基準)を加えて混合スラリーを調製し、この混合スラリーを噴霧乾燥して微小球状粒子を得た。次いでこの微小球状粒子を洗浄し、洗浄時に希土類の塩化物($RECl_3$)溶液を RE_2O_3 換算で1.2重量%となるように添加して、REを担持させた後、乾燥して炭化水素流動接触分解用触媒組成物(C)を得た。

【0054】得られた炭化水素流動接触分解用触媒組成物(C)は、活性アルミナを3重量%、USYゼオライトを20重量%、三酸化二マンガンを1.5重量%、 RE_2O_3 を1.2重量%の量で含有し、平均粒子径は $65\mu m$ であった。このような炭化水素流動接触分解用触媒組成物

(C)の性状を表1に示す。

【0055】

【比較例2】水硝子を硫酸に加えて調製した12.5重量%の SiO_2 を含むシリカヒドロゾル4000gにカオリンレー1300g(乾燥基準)、活性アルミナ75g(乾燥基準)、交換率90%でアンモニウムイオン交換されたY型結晶性アルミノシリケート(USYゼオライト)500g(乾燥基準)、および前記三酸化二マンガンを125g(乾燥基準)を加えて混合スラリーを調製し、この混合スラリーを噴霧乾燥して微小球状粒子を得た。ついでこの微小球状粒子を洗浄し、洗浄時に希土類の塩化物($RECl_3$)溶液を RE_2O_3 換算で1.2重量%となるように添加して、REを担持した後、乾燥して炭化水素流動接触分解用触媒組成物(D)を得た。

【0056】得られた炭化水素流動接触分解用触媒組成物(D)は、活性アルミナ3重量%、USYゼオライトを20重量%、三酸化二マンガンを5重量%、 RE_2O_3 を1.2重量%の量で含有し、平均粒子径は $65\mu m$ であった。このような炭化水素流動接触分解用触媒組成物(D)の性状を表1に示す。

【0057】

【表1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
触 媒	触媒 A	触媒 B	触媒 C	触媒 D
触媒組成(wt%)				
NH ₄ Yゼオライト	20	20	20	20
活性アルミナ	3	3	3	3
マンガン・亜鉛化合物	1.5	5	0	0
三酸化二マンガ	0	0	5	5
その他(マトリックス)	75.5	72	75.5	72
RE_2O_3	1.2	1.2	1.2	1.2
触媒性状				
見掛け比重 (g/ml)	0.74	0.75	0.75	0.76
比表面積 (m ² /g)	188	185	183	186

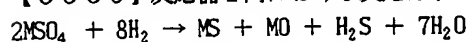
【0058】

【実施例3～4、比較例3～4】性能試験

実施例1、2および比較例3、4で調製した触媒組成物A、B、C、Dについて、触媒循環再生方式のMidget-2パイロットプラントを用いて性能評価を行った。

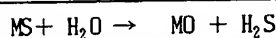
【0059】なお、Midget-2パイロットプラントの概略図を図3に示す。図3中、1は反応器、2はストリッパー、3は触媒再生装置、4はコンデンサー、5はフラクショネーター、6はレシーバー、7はキャットトラップ、8は分離器、9は可動式管、10は空冷管、11は N_2 導入口、12は原料油導入口、13は N_2 、 H_2O 排出口、14は N_2 導入口、15は空気導入口、16は移送管、17は煙道ガス排出口である。

【0060】反応器1内における反応は、

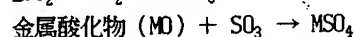
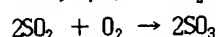
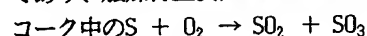


であり、

ストリッパー2における反応は、



であり、触媒再生装置3における反応は、



である。

【0061】上記式中、Mは金属を示す。

【0062】このときの運転条件は下記の通りである。

原料油 : 脱硫減圧軽油(50%)と脱硫常圧残渣油(50%)の混合油

原料油S分 : 0.28wt%

重量空間速度 : 25 hr⁻¹

触媒/油 : 7 (重量比)

反応温度 : 520℃

リジェネレーター温度 : 680℃

ストリッピング温度 : 520℃

再生触媒上のコーク : 0.05wt%

【0063】触媒性能を評価するに際して、各触媒組成物A～Dに、ニッケル、バナジウムをそれぞれ1000ppm、2000ppm沈着させ、ついでスチーミングして擬平衡化処理を行なった。具体的には、各触媒を予め600℃で1時間焼成した後、所定量のナフテン酸ニッケル、ナフテン酸バナジウムのトルエン溶液を吸収させ、次いで110℃で乾燥後、600℃で1.5時間焼成し、次いで810℃で12時間スチーム処理した後、図3の装置を用

い、重質油の分解性能を評価した。

【0064】得られた結果を表2に示す。また運転が定常状態に達した後に、再生装置における煙道ガス排出口17から放出されたガス中のSO₂、COおよびCO₂の分析結果についても表2に示す。

【0065】

【表2】

表2 性能評価結果

		実施例 3	実施例 4	比較例 3	比較例 4
触媒組成物		A	B	C	D
沈着メタル量 (Ni+V) ppm		3 0 0 0	3 0 0 0	3 0 0 0	3 0 0 0
評価 結果	転化率 ¹⁾ wt%	66.1	67.5	61.2	63.1
	H ₂ ²⁾ wt%	0.29	0.30	0.28	0.31
	C ₁ +C ₂ ³⁾ wt%	1.9	2.0	1.9	2.0
	LPG ⁴⁾ wt%	10.8	10.8	9.0	9.6
	ガソリン ⁵⁾ wt%	50.0	50.9	46.8	47.8
	LCO ⁶⁾ wt%	19.9	19.6	21.4	20.9
	HCO + CLO ⁷⁾ wt%	14.0	12.9	17.4	16.0
	コーク ⁸⁾ wt%	3.3	3.5	3.2	3.4
	(ガソリン+LCO)収率 wt%	69.9	70.5	68.2	68.7
	K ⁹⁾	1.95	2.08	1.58	1.71
	H ₂ /K ¹⁰⁾	0.15	0.14	0.19	0.18
コーク/K ¹¹⁾	1.69	1.68	2.03	1.99	
オクタン価		93.6	94.0	93.0	93.2
煙道 ガス	SO ₂ vol ppm	120	160	265	304
	CO vol %	0.6	0.6	0.4	0.4
	CO ₂ vol %	10.4	10.6	10.7	10.9

1) 転化率: $100 - (LCO + HCO + CLO)$

2) ガソリン沸点範囲: C₅ ~ 204℃

3) LCO沸点範囲: 204 ~ 343℃

4) HCO+CLO沸点範囲: 343℃以上

5) K (二次反応速度定数) = 転化率 / (100 - 転化率)

6) 水素選択性を表す

7) コーク選択性を表す

【0066】マンガンを亜鉛とを含む炭化水素流動接触分解用触媒組成物AおよびBは、ニッケル、バナジウムを高濃度で含有するにもかかわらず、さらに高温で水熱処理して擬平衡化を行なったにもかかわらず高い転化率(活性)を示した。

【0067】このことは本発明の触媒組成物が、従来公知の触媒組成物に比べて耐メタル性と耐水熱性に優れていることを示している。さらに炭化水素流動接触分解用触媒組成物AおよびBは、転化率が高いにもかかわらず水素収率およびコーク収率は低く、一方ガソリン収率およびガソリンとライトサイクルオイル(LCO)を含めた液収率が高いという結果が得られた。特にマンガンを亜鉛化合物の含有量の高い触媒組成物Bはその傾向が顕著であった。

【0068】また生成したガソリンのオクタン価は、実施例と比較例では実質的にほぼ同程度であった。以上の

効果は、炭化水素流動接触分解用触媒組成物中に含まれるマンガンを亜鉛化合物が、金属汚染物を効果的に捕捉して不動態化し、金属汚染物の悪影響すなわちゼオライトの破壊による活性低下、脱水素活性による水素およびコークの生成等を抑制することによるものである。

【0069】なお、上記をさらに理解するために補足的に付言すると、転化率が高くなるとガス、コーク生成量が増加し、ガソリン、LCO収率は増加するが、転化率が高くなりすぎると減少に転じ、またオクタン価は転化率に比例して高くなるのが本技術分野の常識であるが、本発明に係る炭化水素流動接触分解用触媒組成物ではこの常識を超える効果を発揮している。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で使用した市販のマンガンを亜鉛化合物のX線回折パターンである。

【図2】比較例で使用した三酸化二マンガ粉体のX線

回折パターンである。

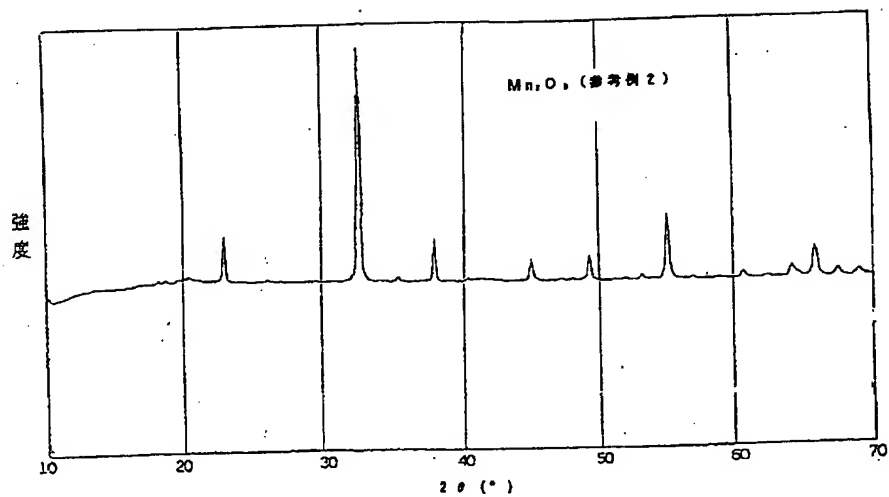
【図3】実施例において、触媒の評価試験に用いたMidg
et-2パイロットプラントの概略図である。

【符号の説明】

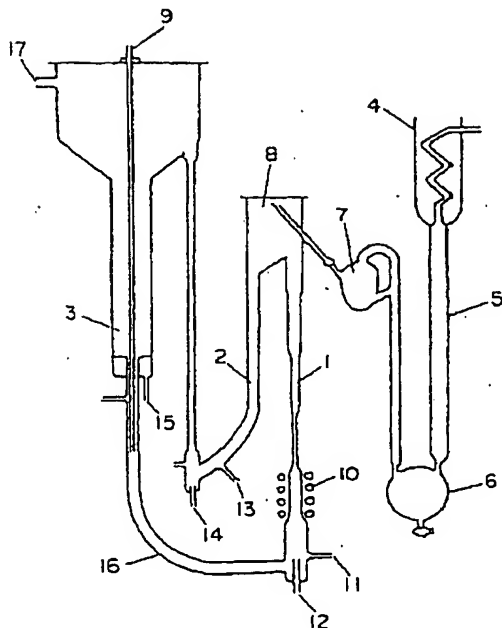
- 1 反応器
- 2 ストリッパー
- 3 触媒再生装置
- 4 コンデンサー
- 5 フラクシネーター
- 6 レシーバー
- 7 キャットトラップ

- 8 分離器
- 9 可動式管
- 10 空冷管
- 11 N_2 導入口
- 12 原料油導入口
- 13 N_2 、 H_2O 排出口
- 14 N_2 導入口
- 15 空気導入口
- 16 移送管
- 17 煙導ガス排出口

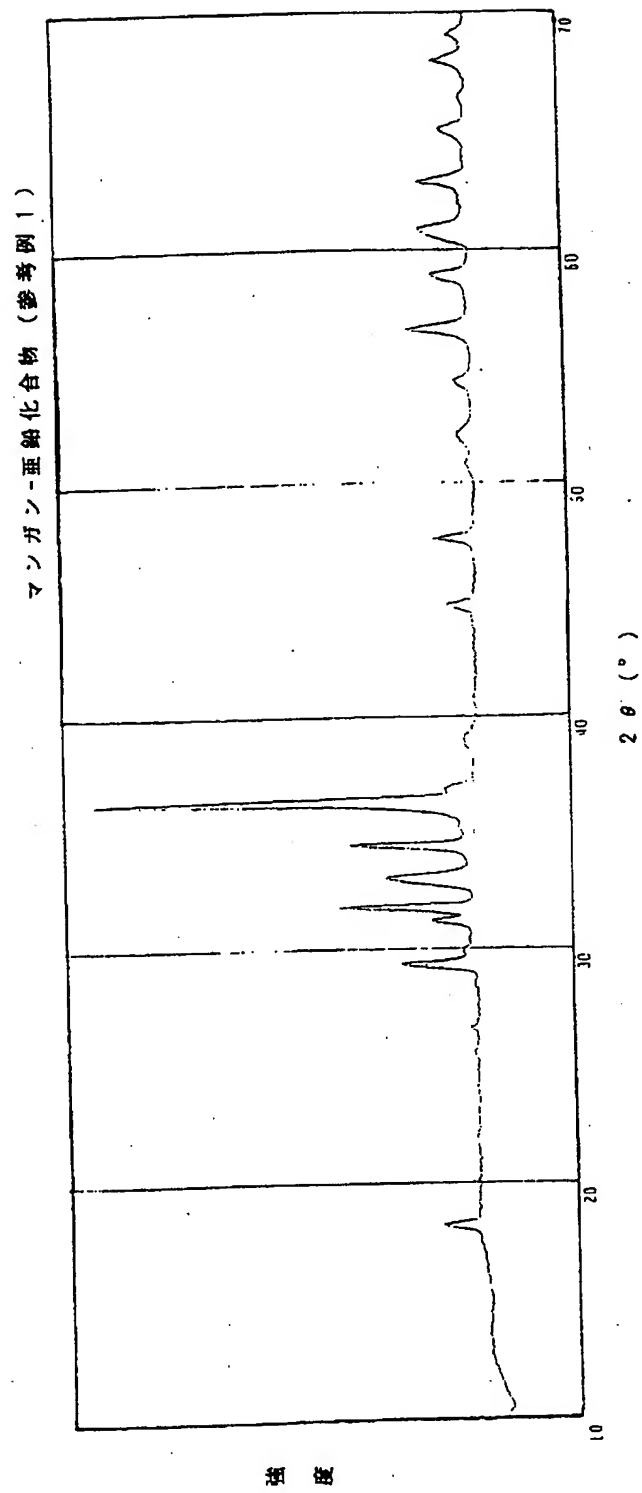
【図2】



【図3】



【図1】



* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field of invention] this invention is used for fluidized catalytic cracking of the heavy hydrocarbon containing a metal contamination and sulfur compounds, such as a hydrocarbon especially nickel, and vanadium, in more detail about the catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking, is excellent in metal-proof nature and sulfur oxide prehension ability, is excellent in high activity at a gasoline and middle-cut (LCO) selectivity, and residual-oil (bottom) resolvability, and, moreover, relates to the catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking with few falls of an octane value (RON).

[0002]

Background of the Invention] By fluidized catalytic cracking of the heavy hydrocarbon containing metal contaminations, such as nickel and vanadium, destroy conventionally the crystal structure of the crystalline aluminosilicate zeolite whose vanadium which carried out deposition on the catalyst is an active ingredient, and bringing about the remarkable activity fall of a catalyst is known, and in order to inactivate metal contaminations, such as vanadium which carried out deposition on the catalyst, various compounds are made to contain as a metal scavenger, and various catalysts which raised metal-proof nature are also proposed. (For example, refer to JP, 61-149241, A and JP, 62-38242, A)

[0003] However, although an alkaline-earth-metal compound has the outstanding effect which inactivates a metal contamination in the catalyst constituent distributed in the inorganic-oxide matrix by making an alkaline-earth-metal compound into a metal scavenger Alkaline earth metal moves during catalytic-cracking reaction use, reduce the thermal stability of a crystalline aluminosilicate zeolite, and the crystal structure is destroyed. The activity of a catalyst fell, or alkaline earth metal carried out the ion exchange to the crystalline aluminosilicate zeolite, was built into it, and there was a problem of the octane value (RON) of the gasoline product obtained at a catalytic-cracking reaction falling.

[0004] Furthermore, when mixing with an inorganic-oxide matrix precursor depending on the kind of alkaline earth metal used as a metal scavenger, this alkaline earth metal was eluted, and there was a problem which carries out the ion exchange to a crystalline aluminosilicate zeolite, or reacts to it with an inorganic-oxide matrix precursor, and has a bad influence on the character of the catalyst constituent obtained.

[0005] For this reason, these patent application people have proposed the manufacture method of the catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking of having improved the fault which alkaline earth metal has, without spoiling the advantage which the alkaline earth metal as a metal scavenger has by making an alumina exist in the shape of a block in a catalyst, or processing a catalyst in phosphoric-acid ion content solution at the time of catalyst manufacture, in order to cancel these troubles (refer to JP, 5-16908, B and JP, 4-200744, A).

[0006] When, cracking the hydrocarbon containing a sulfur compound catalytically on the other hand, it is the regeneration tower of fluidized-catalytic-cracking (FCC) equipment to

SOX. The included combustion gas might be discharged. For this reason, SOX in combustion gas The method (JP,56-9196,B) of decreasing a component, and low SOX It is proposed also about the catalyst constituent [-izing / the constituent] (JP,56-111047,A). [0007] SOX in the above-mentioned combustion gas By the method of decreasing a component, first, it was made to adhere to a catalyst with Cork, and by the next reaction, after changing the sulfur compound in heavy hydrocarbon to SOX, it was made to react with a metallic oxide, was used as the sulfate, and is caught in a catalyst at the regeneration tower of FCC equipment.

[0008] $S+O_2$ in Cork $\rightarrow SO_2+SO_3$ $2SO_2+O_2 \rightarrow 2SO_3$ (metallic-oxide MO) $+SO_3 \rightarrow MSO_4$

[0009] Next, it sets to a reactor and a metal sulfate is $2MSO_4+8H_2$ by the next reaction. \rightarrow It changes to an $MS+MO+H_2S+7H_2O$ sulfide, and a hydrogen sulfide is emitted.

[0010] Moreover, this sulfide emits a hydrogen sulfide by the next reaction in a stripper.

$MS+H_2O \rightarrow$ With reaction generation gas, the hydrogen sulfides emitted $MO+H_2S$ are collected, and amine washing is carried out and they are removed. The SOX component in the combustion gas of a regeneration tower decreases as the result.

[0011] By the way, having a sulfur oxide prehension performance is known (for example, refer to JP,56-9196,B), and a manganic acid ghost may use it with it, making such a manganic acid ghost support with the catalyst for hydrocarbon fluidized catalytic cracking in a catalyst. However, into the crystalline aluminosilicate zeolite, manganese carried out the ion exchange, and was built into the time of catalyst constituent manufacture, or catalytic-cracking reaction time with a hydrocarbon, and the catalyst constituent which made the manganic acid ghost support with the method of contacting the solution containing a manganese component and a catalyst (sinking in or the ion exchange being included) had the problem of the octane value (RON) of the gasoline product obtained at a catalytic-cracking reaction falling.

[0012] These patent application people have proposed the catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking characterized by the crystalline aluminosilicate zeolite and the particle-like manganese compound distributing in an inorganic-oxide matrix in a publication-number No. 323229 [seven to] official report in order to solve the above troubles.

[0013] although such a catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking shows the effect which was excellent in respect of metal-proof nature, sulfur oxide prehension ability, etc. -- a bottom -- the further improvement was desired in respect of resolution, middle-cut yield, etc.

[0014]

[Objects of the Invention] this invention is used for fluidized catalytic cracking of the heavy hydrocarbon containing a metal contamination and sulfur compounds, such as a hydrocarbon especially nickel, and vanadium, is excellent in metal-proof nature and sulfur oxide prehension ability, excellent in a gasoline and middle-cut (LCO) selectivity with high activity, moreover, has few falls of an octane value (RON), and aims at offering the catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking which was further excellent in residual-oil (bottom) resolvability.

[0015]

[Summary of the Invention] The catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking concerning this invention is characterized by the compound containing (i) crystallinity aluminosilicate zeolite and (ii) manganese, and zinc distributing in an inorganic matrix.

[0016] As for the compound containing the aforementioned (ii) manganese and zinc, it is desirable that it is either of the mixture of the mixture of a manganic acid ghost and a zincic-acid ghost, the multiple oxide of manganese and zinc, a manganic acid ghost and/or a zincic-acid ghost, and this multiple oxide.

[0017] Moreover, as for the compound containing the aforementioned (ii) manganese and zinc, it is desirable that it is a particle-like and a mean particle diameter is 60 micrometers or less. As for the compound containing the aforementioned (ii) manganese and zinc, it is

desirable that it is an oxide particle detectable in X-ray further again.

[0018] It is desirable that the activated alumina is further contained in the catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking concerning this invention. Moreover, compound: 0.1 in which the catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking concerning this invention contains 50 % of the weight [(i) crystallinity aluminosilicate zeolite: 5 -] (ii) manganese and zinc - a 50 % of the weight (iii) inorganic matrix: It is desirable to have component composition of 20 - 94.9% of the weight of the range.

[0019]

[Detailed Description of the Invention] this invention is explained concretely below. The catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking concerning this invention is characterized by the compound containing (i) crystallinity aluminosilicate zeolite (it being called a zeolite below) and (ii) manganese, and zinc distributing in an inorganic matrix.

[0020] As a (i) crystallinity aluminosilicate zeolite used by this invention, permutite, natural zeolites, etc., such as an X type zeolite, Y type zeolite, a mordenite, and a ZSM type zeolite, are mentioned. These are used in the form by which the ion exchange was carried out by the cation chosen from hydrogen, ammonium, and polyvalent metal like the case of the usual catalyst constituent for catalytic cracking. Y type zeolite has high gasoline selectivity especially, and since especially the hyperstability Y type zeolite (USY) is excellent also in waterproof thermal stability, it is suitable.

[0021] As a compound containing (ii) manganese used by this invention, and zinc, the mixture of the mixture of a manganic acid ghost and a zincic-acid ghost, the multiple oxide of manganese and zinc, a manganic acid ghost and/or a zincic-acid ghost, and a multiple oxide etc. is mentioned.

** As a mixture manganic acid ghost of a manganic acid ghost and a zincic-acid ghost, the multiple oxide containing manganese, such as oxides, such as MnO , Mn_2O_3 , and MnO_2 , Mn_3O_4 , and $MnSiO_3$, is illustrated. As a zincic-acid ghost, the multiple oxide containing zinc, such as oxides, such as ZnO and ZnO_2 , and $ZnFe_2O_4$, etc. is illustrated.

** As a multiple oxide of manganese, zincy multiple-oxide manganese, and zinc, Mn-Zn multiple oxides, such as $ZnMn_2O_4$, $ZnMn_2O_3$, Zn_2MnO_4 , $ZnMn_3O_7$, and $Zn_2Mn_3O_8$, are mentioned.

[0022] Furthermore, in this invention, the multiple oxide which contains other elements other than Mn-Zn, such as $ZnMn(SO_4)_2$, $ZnMn(PO_4)_2$, $Zn_2MnSi_2O_7$, and $Li_2ZnMn_3O_8$, as a multiple oxide of manganese and zinc can also be used.

** By this invention, the mixture of the above manganic acid ghosts, a zincic-acid ghost, and multiple oxides, such as the aforementioned Mn-Zn multiple oxide, a multiple oxide containing Zn, and a multiple oxide containing Mn, etc. can also be used again.

[0023] The weight ratio as a manganic acid ghost (MnO_2) and a zincic-acid ghost (ZnO) has [the compound containing the above manganese used by this invention, and zinc] 95:5-5:95, and the desirable compound preferably mixed in 85:15-15:85.

[0024] In this invention, **** of a used dry cell and a crack processing article can also be used as a compound containing such (ii) manganese and zinc. Such a processing article is suitable also from the field of effective use of resources, if this is used as a source of a compound containing the manganese and zinc of this invention including a manganic acid ghost, zincic-acid ghosts, and these multiple oxides.

[0025] As for the compound containing (ii) manganese used by this invention, and zinc, it is desirable that it is a particle-like. Metal capture ability and ** SOX ability can be raised without having a bad influence on a crystalline aluminosilicate zeolite, since the compound containing manganese and zinc exists in the shape of a block in a catalyst particle, when the compound containing manganese and zinc is a particle-like.

[0026] As for the mean particle diameter of the particle-like compound containing such (ii) manganese and zinc, it is desirable that it is 60 micrometers or less, and it is desirable that it is in the range of further 0.1-30 micrometers. If a mean particle diameter is smaller than 0.1 micrometers, since metal contaminations, such as vanadium caught, will distribute in a catalyst particle, inactivation of a metal contamination may not fully be carried out.

Moreover, if a mean particle diameter exceeds 60 micrometers, as a catalyst for the fluid beds, it is not desirable at a relation with the final mean particle diameter of a catalyst constituent.

[0027] Moreover, as for the compound containing the aforementioned (ii) manganese and zinc, it is desirable that it is an oxide particle detectable in X-ray. Since it is rare for movement of manganese and zinc to be unable to occur easily during catalyst manufacture or catalytic-cracking reaction use, to carry out the ion exchange of manganese and the zinc, and to be included in a zeolite when this compound is an oxide particle detectable in X-ray, there are few falls of the octane value (RON) of the gasoline product obtained at a catalytic-cracking reaction.

[0028] Matrix components, such as the silica which it is used for the usual catalyst for catalytic cracking as an inorganic-oxide matrix used by this invention (iii), and can be acted also as a binder, a silica alumina, an alumina, a silica-magnesia, an alumina-magnesia, the Lynn-alumina, a silica-zirconia, and a silica-magnesia-alumina, are illustrated. Furthermore, clay minerals, such as a kaolin, a halloysite, and a montmorillonite, may be contained in such a matrix component.

[0029] As for the catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking concerning this invention, it is desirable to distribute preferably the compound with which (i) crystallinity aluminosilicate zeolite contains 40 % of the weight and 5 - (ii) manganese, and zinc preferably five to 50% of the weight in an inorganic matrix in 0.5 - 20% of the weight of the range 0.1 to 50% of the weight.

[0030] (i) Since activity is too high and gas and the amount of generation of Cork increase when activity is low, gasoline yield is low, and there is a bird clapper and it becomes high exceeding 50 % of the weight, gasoline yield is low and the catalyst from which the amount of a crystalline aluminosilicate zeolite is obtained at less than 5 % of the weight has a bird clapper.

[0031] when the effect of a request of the content of the compound containing manganese and zinc at less than 0.1 % of the weight is acquired, and it may not be and becomes high exceeding 50 % of the weight, the abrasion resistance (Attr.Res.) of a catalyst constituent may fall

[0032] Moreover, it is desirable to include the inorganic-oxide (iii) matrix in 30 - 90% of the weight of the range preferably 20 to 94.9% of the weight in the catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking concerning this invention. In addition, weight % of the above (i) - (iii) a component decides to become 100 % of the weight in total by each within the limits.

[0033] With the catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking concerning this invention, other metal scavengers may be contained in the component of the above (iii) further again. Although a well-known thing is illustrated as such a metal scavenger, especially an activated alumina is desirable.

[0034] (iv) If the activated alumina is contained in the catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking as a metal scavenger, the following effects of a catalyst constituent will increase further. ** ** SOX capacity improves.

[0035] ** Raise catalytic activity.

** Waterproof thermal one improves.

** Metal capture ability improves.

[0036] ** By having the effect of the aforementioned ** - **, gasoline selectivity improves and gasoline yield etc. increases. Moreover, one sort chosen from alkaline earth metal and a rare earth metal or two sorts or more of metal components and the Lynn component may be contained like the JP,5-16908,B publication which such an activated alumina requires for application of these people.

[0037] Rare earth (it may be called RE) may be supported by the catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking concerning this invention further again. In addition, as rare earth, what makes a principal component what makes a lanthanum a principal component, the thing which makes a cerium a principal component, a lanthanum, and a

cerium is usually used. When the sum total of the above (i) of - (iii) and a component is made into the 100 weight sections, as for the amount of the rare earth (RE) contained in the catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking, it is desirable 0.1 - 20 weight section and that it is in the range of 0.5 - 10 weight section preferably. If such rare earth is contained, the activity of the catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking can be raised.

[0038] The catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking concerning such this invention can be manufactured by mixing with an inorganic-oxide matrix precursor and carrying out spray drying of the compound containing a crystalline aluminosilicate zeolite and manganese, and zinc with an activated alumina, if needed.

[0039] It is obtained by specifically adding the compound which contains the crystalline aluminosilicate zeolite (aforementioned [i]) and (ii) manganese, and zinc in the precursor of the above-mentioned inorganic-oxide matrix, for example, a silica hydrosol, a silica-alumina hydrogel, etc., mixing uniformly, and carrying out spray drying of the obtained mixture slurry by the conventional method. Moreover, the particle by which spray drying was carried out may be washed with water if needed, after processing with the chloride (RECl_3) solution of rare earth at the time of washing, may be dried and calcinated again and may make rare earth (RE) support further after that.

[0040] Although it is suitable for the catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking concerning such this invention especially to use it in case fluidized catalytic cracking of the metal contamination content heavy hydrocarbon, such as a sulfur compound and nickel, and vanadium, is carried out, it can be used also for catalytic cracking of the hydrocarbon which does not contain a metal contamination. Moreover, the usual catalytic-cracking conditions are adopted as catalytic cracking of the hydrocarbon which used the catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking concerning this invention.

[0041] The catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking concerning such this invention can be used for catalytic cracking of a wide range petroleum fraction until it results in ***** of a high-boiling point from a LGT and gas oil.

[0042]

[Effect of the Invention] Metal-proof nature and hydrothermal stability are high, the catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking concerning this invention is high activity, and its activity fall is small. Moreover, the octane value of the gasoline to generate is not almost reduced.

[0043] Furthermore, if the catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking concerning such this invention is used, hydrogen, Cork, and the amount of generation of a dry gas can be lessened, and liquid yields, such as a gasoline and light cycle oil (LCO), can be raised.

[0044] Since the catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking applied to such this invention further again has high ** SOX ability, the amount of SOX(s) in exhaust gas can be reduced.

[0045]

[Example] Although an example is shown below and this invention is explained to it, thereby, this invention is not limited at all.

[0046]

[The example 1 of reference] In the manganese-zinc compound particle this example, the commercial manganese-zinc compound (made in Nomura Kosan : tradename "an eye ZETTO-cull sign") was used as a manganese-zinc compound. This manganese-zinc compound was a particle containing a manganic acid ghost, a zincic-acid ghost, ferric acid ghosts, and these multiple oxides, manganese was contained by MnO_2 conversion, zinc was contained 43.6% of the weight by ZnO conversion 50.4% of the weight, little components, such as iron, were contained further, and the oxide was mainly ZnMn_2O_4 , ZnMnO_3 and ZnO , ZnFe_2O_4 , MnO and Mn_2O_3 , and Fe_2O_3 .

[0047] The X diffraction view of this manganese-zinc compound particle is shown in

drawing 1 . Moreover, the mean particle diameter of this manganese-zinc compound particle was 3 micrometers.

The manganic oxide was used in the character and the example of comparison of a manganic oxide. This manganic oxide was prepared by calcinating commercial electrolytic-manganese-dioxide fine particles at 750 degrees C among air for 15 hours. In addition, this manganic oxide is excellent in sulfur oxide capture ability and metal-proof nature, as it is in a publication-number No. 323229 [seven to] official report, and moreover, the fall of the octane value (RON) of a generation gasoline is well-known [a manganic oxide] as a few catalyst for hydrocarbon catalytic cracking.

[0048] The manganese content of these manganic-oxide fine particles is 20Mn3 conversion. It was 91.8 % of the weight, and the mean particle diameter was 3 micrometers. The X diffraction view of manganic-oxide fine particles is shown in drawing 2 .

[0049]

[Example 1] Silica hydrosol containing 12.5% of the weight of SiO₂ which added water glass to the sulfuric acid and prepared it To 4000g Kaolin clay 1387.5 g (dryness criteria), activated alumina 75g (dryness criteria), Y type crystallinity aluminosilicate (USY zeolite) 500g by which ammonium-ion exchange was carried out at 90% of rates of exchange (dryness criteria), And the aforementioned manganese-zinc compound 37.5g (dryness criteria) was added, the mixed slurry was prepared, spray drying of this mixed slurry was carried out, and the minute spherical particle was obtained. Subsequently, warm water washes this minute spherical particle, and it is RE 2O₃ about the chloride (RECl₃) solution of rare earth (it is specifically the same a lanthanum, the mixed rare earth which makes a cerium a principal component, and the following). After having added so that it might become 1.2 % of the weight by conversion, and making RE support, it dried and the catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking (A) was obtained.

[0050] The obtained catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking (A) is [activated alumina / zeolite / USY / 3 % of the weight and] about 1.5 % of the weight and RE 2O₃ in 20 % of the weight and a manganese-zinc compound. Containing in 1.2% of the weight of the amount, the mean particle diameter was 65 micrometers. The character of such a catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking is shown in Table 1.

[0051]

[Example 2] Water glass was added to the sulfuric acid and prepared. Silica hydrosol containing 12.5% of the weight of SiO₂ It is kaolin clay to 4000g. 1300g (dryness criteria), Activated alumina 75g (dryness criteria), Y type crystallinity aluminosilicate (USY zeolite) 500g by which ammonium-ion exchange was carried out at 90% of rates of exchange (dryness criteria), And the aforementioned manganese-zinc compound 125g (dryness criteria) was added, the mixed slurry was prepared, spray drying of this mixed slurry was carried out, and the minute spherical particle was obtained. Subsequently, after having washed this minute spherical particle, having added the chloride (RECl₃) solution of rare earth so that it might become 1.2 % of the weight (oxide criteria) by 2ORE₃ conversion, and making RE support, it dried and the catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking (B) was obtained.

[0052] The obtained catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking (B) contained the manganese-zinc compound 5% of the weight 20% of the weight, and contained [the activated alumina] RE 2O₃ for 3 % of the weight and the USY zeolite in 1.2% of the weight of the amount, and the mean particle diameter was 65 micrometers. The character of such a catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking (B) is shown in Table 1.

[0053]

[The example 1 of comparison] Water glass was added to the sulfuric acid and prepared. Silica hydrosol containing 12.5% of the weight of SiO₂ It is kaolin clay to 4000g. 1387.5 g (dryness criteria), Activated alumina 75g (dryness criteria), Y type crystallinity aluminosilicate (USY zeolite) 500g by which ammonium-ion exchange was carried out at

90% of rates of exchange (dryness criteria), And the aforementioned manganic oxide 37.5g (dryness criteria) was added, the mixed slurry was prepared, spray drying of this mixed slurry was carried out, and the minute spherical particle was obtained. Subsequently, after having washed this minute spherical particle, having added so that it might become 1.2 % of the weight by 2ORE3 conversion about the chloride (RECl₃) solution of rare earth at the time of washing, and making RE support, it dried and the catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking (C) was obtained.

[0054] The obtained catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking (C) contained the manganic oxide 1.5% of the weight 20% of the weight, and contained [the activated alumina] RE 2O₃ for 3 % of the weight and the USY zeolite in 1.2% of the weight of the amount, and the mean particle diameter was 65 micrometers. The character of such a catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking (C) is shown in Table 1.

[0055]

[The example 2 of comparison] Water glass was added to the sulfuric acid and prepared. Silica hydrosol containing 12.5% of the weight of SiO₂ It is kaolin clay to 4000g. 1300g (dryness criteria), Activated alumina 75g (dryness criteria), Y type crystallinity aluminosilicate (USY zeolite) 500g by which ammonium-ion exchange was carried out at 90% of rates of exchange (dryness criteria), And the aforementioned manganic oxide 125g (dryness criteria) was added, the mixed slurry was prepared, spray drying of this mixed slurry was carried out, and the minute spherical particle was obtained. Subsequently, after having washed this minute spherical particle, having added so that it might become 1.2 % of the weight by 2ORE3 conversion about the chloride (RECl₃) solution of rare earth at the time of washing, and ****(ing) RE, it dried and the catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking (D) was obtained.

[0056] The obtained catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking (D) contained the manganic oxide 5% of the weight 20% of the weight, and contained RE 2O₃ for 3 % of the weight of activated aluminas, and the USY zeolite in 1.2% of the weight of the amount, and the mean particle diameter was 65 micrometers. The character of such a catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking (D) is shown in Table 1.

[0057]

[Table 1]

表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
触 媒	触媒 A	触媒 B	触媒 C	触媒 D
触媒組成(wt%)				
NH ₄ Yゼオライト	20	20	20	20
活性アルミナ	3	3	3	3
マンガニ-亜鉛化合物	1.5	5	0	0
三酸化二マンガニ	0	0	5	5
その他(マトリックス)	75.5	72	75.5	72
RE ₂ O ₃	1.2	1.2	1.2	1.2
触媒性状				
見掛け比重 (g/ml)	0.74	0.75	0.75	0.76
比表面積 (m ² /g)	188	185	183	186

[0058]

[Examples 3-4, the examples 3-4 of comparison] The performance evaluation was performed using Midget-2 pilot plant of a catalyst circulation playback system about the catalyst constituents A, B, C, and D prepared in the performance test examples 1 and 2 and the examples 3 and 4 of comparison.

[0059] In addition, the schematic diagram of Midget-2 pilot plant is shown in drawing 3 . the inside of drawing 3 , and 1 -- a reactor and 2 -- a stripper and 3 -- catalyst regeneration equipment and 4 -- a capacitor and 5 -- hula KUSHO Noether and 6 -- a receiver and 7 -- a cat trap and 8 -- for the air-cooled tube, 11N₂ inlet, and 12, as for an air inlet and 16, a stock oil inlet, 13N₂, an H₂O exhaust port, 14N₂ inlet, and 15 are [an eliminator and 9 / a

working pipe and 10] flue-gas exhaust ports

[0060] The reaction in a reactor 1 is $2\text{MSO}_4 + 8\text{H}_2 \rightarrow \text{MS} + \text{MO} + \text{H}_2\text{S} + 7\text{H}_2\text{O}$, and the reaction in a stripper 2 $\text{MS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{It is MO} + \text{H}_2\text{S}$ and the reaction in catalyst regeneration equipment 3 is $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{SO}_3$ $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ (metallic-oxide MO) $+\text{SO}_3 \rightarrow \text{MSO}_4$ in Cork.

[0061] M shows a metal among the above-mentioned formula.

[0062] The service condition at this time is as follows.

stock oil (weight ratio) reaction temperature : 520-degree-C RIJENETA temperature: --

680-degree-C stripping temperature: -- Cork [on a 520 ** regenerated catalyst]: -- 0.05wt%

[0063] : -- mixed oil stock oil S minutes of a desulfurization vacuum gas oil (50%) and a desulfurization ordinary-pressure residue oil (50%) : 0.28wt% weight space velocity : 25 hr-1 catalyst / oil : 7 lt faced evaluating a catalyst performance, and the 2000 ppm deposition of nickel and the 1000 ppm of the vanadium was carried out to each catalyst constituent A-D, respectively, subsequently steaming was carried out to it, and pseudo-equilibration processing was performed to it. Specifically, after calcinating each catalyst at 600 degrees C beforehand for 1 hour, the naphthenic-acid nickel of the specified quantity and the toluene solution of naphthenic-acid vanadium were made to absorb, and, subsequently it calcinated at 600 degrees C after dryness by 110 degrees C for 1.5 hours, and after carrying out steam processing at 810 degrees C subsequently for 12 hours, the resolvability ability of heavy oil was evaluated using the equipment of drawing 3.

[0064] The obtained result is shown in Table 2. Moreover, after operation reaches a steady state, the analysis result of SO_2 , CO, and CO_2 in the gas emitted from the flue-gas exhaust port 17 in a regenerative apparatus is also shown in Table 2.

[0065]

[Table 2]

表2 性能評価結果

		実施例 3	実施例 4	比較例 3	比較例 4
触媒組成物		A	B	C	D
沈着メタル量 (Ni+V) ppm		3 0 0 0	3 0 0 0	3 0 0 0	3 0 0 0
評価 結果	転化率 ¹⁾ wt%	86.1	87.5	81.2	83.1
	H ₂ wt%	0.29	0.30	0.28	0.31
	C ₁ +C ₂ wt%	1.9	2.0	1.9	2.0
	LPG wt%	10.6	10.8	9.0	9.6
	ガソリン ²⁾ wt%	50.0	50.9	46.8	47.8
	LCO ³⁾ wt%	19.9	19.6	21.4	20.9
	HCO + CLO ⁴⁾ wt%	14.0	12.9	17.4	16.0
	コーク wt%	3.3	3.5	3.2	3.4
	(ガソリン+LCO)収率 wt%	69.9	70.5	68.2	68.7
	K ⁵⁾	1.95	2.08	1.58	1.71
	H ₂ /K ¹⁾	0.15	0.14	0.19	0.18
	コーク/K ¹⁾	1.69	1.68	2.03	1.99
オクタン価		93.6	94.0	93.0	93.2
煙道 ガス	SO ₂ vol ppm	120	160	265	304
	CO vol %	0.8	0.8	0.4	0.4
	CO ₂ vol %	10.4	10.6	10.7	10.9

1) 転化率: $100 - (\text{LCO} + \text{HCO} + \text{CLO})$

2) ガソリン沸点範囲: $\text{C}_5 \sim 204^\circ\text{C}$

3) LCO沸点範囲: $204 \sim 343^\circ\text{C}$

4) HCO+CLO沸点範囲: 343°C 以上

5) K (二次反応速度定数) = 転化率 / (100 - 転化率)

6) 水素選択性を表す

7) コーク選択性を表す

[0066] Although the catalyst constituents A and B for hydrocarbon fluidized catalytic cracking containing manganese and zinc contained nickel and vanadium by high concentration, they carried out hydrothermal processing at the elevated temperature further, and although they performed pseudo-equilibration, they showed the high invert ratio (activity).

[0067] This shows that the catalyst constituent of this invention is conventionally excellent in metal-proof nature and waterproof thermal one compared with a well-known catalyst constituent. Furthermore, the result that hydrogen yield and its Cork yield are low although the catalyst constituents A and B for hydrocarbon fluidized catalytic cracking have a high invert ratio, and the liquid yield which, on the other hand, includes gasoline yield and a gasoline, and light cycle oil (LCO) was high was obtained. The inclination of especially the high catalyst constituent B of the content of a manganese-zinc compound was remarkable.

[0068] Moreover, the octane value of the generated gasoline was almost of the same grade substantially in the example and the example of comparison. the manganese-zinc compound contained in catalyst constituent Naka for hydrocarbon fluidized catalytic cracking catches a metal contamination effectively, and passivates it, and the above effect twists it to suppress generation of the activity fall by the bad influence of a metal contamination, i.e., destruction of a zeolite, the hydrogen by dehydrogenation activity, and Cork etc.

[0069] In addition, although it is the common sense of this technical field that change to decreasing and an octane value becomes high in proportion to an invert ratio when an invert ratio becomes high too much, although gas and the amount of Cork generation will increase and a gasoline and LCO yield will increase, if it adds additionally in order to understand the above further, and an invert ratio becomes high, the effect exceeding this common sense demonstrates in the catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking concerning this invention.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (i) Catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking characterized by the compound containing a crystalline aluminosilicate zeolite and (ii) manganese, and zinc distributing in an inorganic (iii) matrix.

[Claim 2] The catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking according to claim 1 whose compound containing the aforementioned (ii) manganese and zinc is either of the mixture of the mixture of a manganic acid ghost and a zincic-acid ghost, the multiple oxide of manganese and zinc, a manganic acid ghost and/or a zincic-acid ghost, and this multiple oxide.

[Claim 3] The catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking according to claim 1 or 2 whose mean particle diameter the compound containing the aforementioned (ii) manganese and zinc is a particle-like, and is 60 micrometers or less.

[Claim 4] The catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking according to claim 1 to 3 characterized by the compound containing the aforementioned (ii) manganese and zinc being an oxide particle detectable in X-ray.

[Claim 5] (iv) Catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking according to claim 1 to 4 characterized by containing the activated alumina further.

[Claim 6] (i) -- crystalline aluminosilicate zeolite: -- compound: 0.1 containing 5 - 50-% of the weight (ii) manganese and zinc - 50-% of the weight (iii) inorganic matrix: -- the catalyst constituent for hydrocarbon fluidized catalytic cracking according to claim 1 to 5 characterized by having component composition of 20 - 94.9% of the weight of the range

[Translation done.]